

第32章 ポルフィリン単分子膜結合電極
による光電変換

今堀 博*

1 はじめに

近年、化石エネルギーに替わるエネルギー源として太陽エネルギーの有効利用に関心が集まっている。特に高効率太陽電池の開発を目指した研究は盛んに行われており、シリコンを用いた無機系太陽電池は実用化の段階に入っている。一方、有機分子を用いた太陽電池もコスト面で十分に対抗できる性能を示すことが指摘されている。代表的なものとして色素増感型のグレッツェルセルが知られており、実用化を目指した研究が活発に行われている。さらに次世代技術としてのナノテクノロジーに対する急速な関心の高まりと連動して、光合成類似の光エネルギー変換を人工的に分子レベルで実現しようとする試みが注目を集めている。光合成で用いられるような有機色素は元来分子設計・合成が可能であり、原理的には1分子（1～10ナノメートルサイズ）に光電変換素子としての機能を持たせることができる。本解説では著者らが最近開発してきたポルフィリン単分子膜結合電極による光電変換系について紹介したい¹⁻⁹⁾。

2 金属電極上のポルフィリン単分子膜

光合成は有機色素をタンパク質を用いて膜中に固定化することで、光により開始される方向性を持った電子伝達を実現し光・化学エネルギー変換を可能にしている。人工的に光合成を達成する（“人工光合成”）ためには、上記の条件を満足するように電極上に有機色素を配列・固定化する必要がある。筆者らは最近注目を集めている自己組織化単分子膜（SAMs：Self-Assembled Monolayers）法¹⁰⁾を用いて、代表的有機色素であるポルフィリンを電極上に共有結合（S-AuまたはSi-O結合）で修飾することを行ってきた。まずアルカンチオール末端にポルフィリンを導入した場合の膜構造と光電変換特性の相関を明らかにするために、スペーサー鎖長（メチレン鎖数： $n = 1-7, 10, 11$ ）の異なる一連のポルフィリン自己組織化単分子膜を金電極上に作製した（図1）¹¹⁻¹⁴⁾。その結果、スペーサーであるメチレン鎖が十分に長い場合（ $n \geq 7$ ）、高密度・高

* Hiroshi Imahori 大阪大学 大学院工学研究科 物質・生命工学専攻 助教授

配向の自己組織化単分子膜が形成されることがわかった。またメチレン鎖数に対応して末端のポルフィリンの配向が異なるため、膜構造（膜厚：9～36 Å）も変化した。これらのポルフィリン修飾金電極を用いて電子キャリアであるメチルビオローゲン (MV^{2+}) 存在下に光電変換特性を湿式3極系により評価した。その結果、ポルフィリンの励起1重項状態からまず電解質溶液中の MV^{2+} または溶存酸素 (O_2) に電子が移動し、さらに金電極から生成したポルフィリンラジカルカチオンに電子が供給されることでカソード電流が発生することがわかった。その際スペーサーが長くなるにつ

れ量子収率（吸収された光子数に対する流れた光電流の電子数の割合）（0.1～0.3%）は増加し、いったん極大値に達した後、減少する傾向を示した。一般に、有機色素の励起状態は金属表面上で強いエネルギー移動消光を受ける。実際に金電極上でポルフィリンの蛍光寿命は数100分の1に短くなっており、またスペーサー鎖長の減少と共にポルフィリンの蛍光寿命も単調に減少し、したがって MV^{2+} への電子移動効率が低下する。一方、電極からの電子移動に関してはスペーサーが短くなるにつれ、生成したポルフィリンラジカルカチオンと金電極の電子のやり取りは速くなる。結局、両者の効果の組み合わせによりスペーサー鎖長に対する量子収率の増加—減少挙動が観測されたと考えられる。

ポルフィリン単分子膜の光電変換特性の結果から、光電変換機能の向上には光電荷分離分子と電極間のスペーサーは適度な鎖長が望ましい。また各電子移動過程の効率のさらなる向上も要求される¹⁵⁻¹⁹⁾。筆者はフラレーンの電子伝達系への適用がその小さな再配列エネルギーのために非常に有効であることを既に見出している²⁰⁻³⁴⁾。そこで電荷分離効率および寿命の点で高性能を示すフェロセン (Fc) —ポルフィリン (P) — C_{60} 連結分子の末端に長鎖のアルカンチオールを導入し、この分子で表面を修飾した金電極の光電変換特性を検討した (図2)³⁵⁻³⁷⁾。その結果、光電流発生時の量子収率 (−0.2 V vs Ag/AgCl, 30 mM MV^{2+} , 酸素飽和条件下) は20～25%に達し、今までに報告された人工膜および金属電極上単分子膜における光合成型電子移動系としては最高

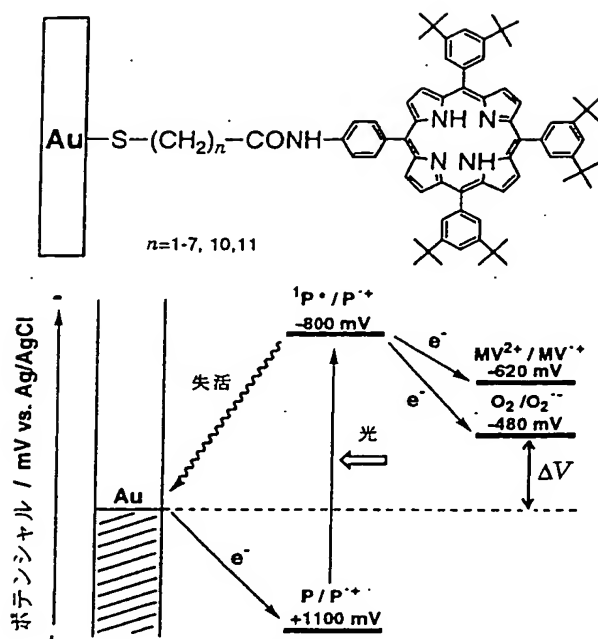


図1 ポルフィリン自己組織化単分子膜で修飾された金電極上での光誘起電子移動のポテンシャル図

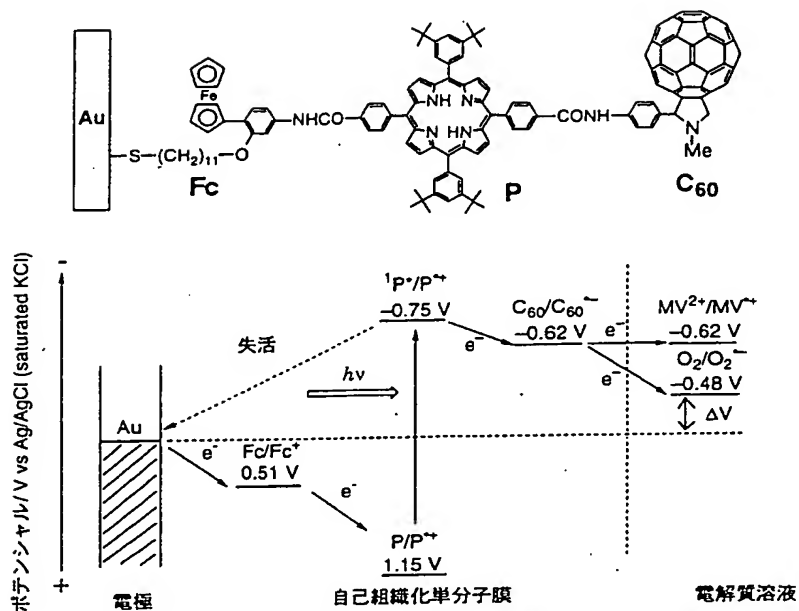


図2 フェロセン-ポルフィリン-C₆₀連結分子の自己組織化単分子膜で修飾された金電極上での光誘起電子移動のポテンシャル図

値となった³⁸⁾。その光電流発生機構は以下のように考えられる。光励起により生成したポルフィリン励起1重項からまずC₆₀に電子が移動し、さらにフェロセン (Fc) からポルフィリンラジカルカチオン (P^{•+}) へ電荷がシフトすることでフェリセニウムイオン (Fc⁺)・C₆₀アニオンラジカル (C₆₀^{•-}) の電荷分離状態が膜内で生成する。C₆₀^{•-}から電子キャリアーである酸素およびMV²⁺に分子間電子移動が起こり、一方金電極からFc⁺に電子が供給され、初期状態を回復する。その結果、金電極から対極に単分子膜と電解質溶液を横切って電子は方向性を持って流れることになる。既に述べたようにポルフィリンの励起1重項状態は金電極により強く消光される。しかしながら、C₆₀は小さな再配向エネルギーを持つために前向き電子移動を加速し、逆電子移動を阻害する。したがって、C₆₀の関与した前向き電子移動過程は金電極による失活過程や基底状態への逆電子移動過程に十分競争することができ、金属電極上でありながら高い量子収率を達成することができたと考えられる。

3 金属電極上の混合単分子膜

光合成はアンテナ系とよばれる光収穫系で太陽光を効率よく集め、そのエネルギーを高速に電荷分離系に移動させ電荷分離を行っている。そこでアンテナ系分子と電荷分離系分子の共役を電極上で試みた。まずピレンをエネルギードナー、ポルフィリンをエネルギーアクセプターとした

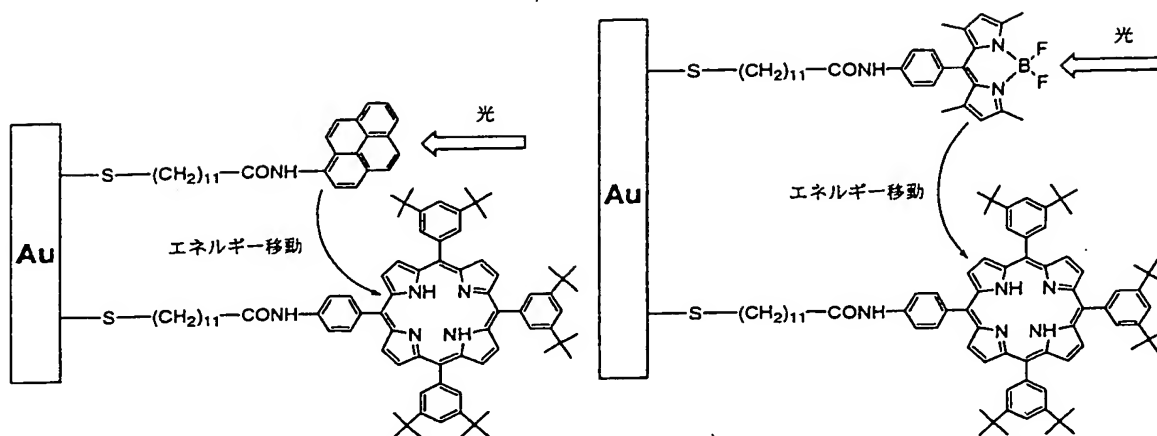


図3 ピレン・ポルフィリン混合自己組織化単分子膜中でのエネルギー移動
図4 ボロン色素・ポルフィリン混合自己組織化単分子膜中でのエネルギー移動

混合自己組織化単分子膜を金電極上に作製した (図3)^{39, 40)}。この系ではピレンの発光がポルフィリンの吸収とよい重なりを示すため、ピレンの光励起によりピレンの励起1重項からポルフィリンへのエネルギー移動が期待できる。混合膜中ピレンに対してポルフィリンの濃度を上げていくと膜中でのピレンおよびポルフィリンの蛍光寿命は短くなった。このことからピレンからポルフィリンへの1重項-1重項エネルギー移動が起こっていることが示唆された。

しかしながらピレン・ポルフィリン混合系ではピレンは400nm以下の短波長の光しか利用できない。そこで500nm付近の光を効率よく吸収するボロン色素 (B) のアルカンチオールを合成し、ポルフィリンアルカンチオールとの混合単分子膜を金電極上に作製した (図4)⁴¹⁾。この系ではボロン色素の発光がポルフィリンの吸収とよい重なりを示すため、ボロン色素の光励起によりボロン色素の励起1重項からポルフィリンへのエネルギー移動が期待できる。実際に混合膜中ではボロン色素、ポルフィリンいずれを励起してもポルフィリン部位のみから発光が観測された。さらに励起スペクトルと吸収スペクトルがよい一致を示すことから混合膜中でボロン色素の励起1重項からポルフィリンへ高効率のエネルギー移動が起こっていることがわかった。

そこでポルフィリンアルカンチオールを電荷分離分子に相当するフェロセン-ポルフィリン-C₆₀に置き換え、その混合膜の光電変換特性を評価した (図5)^{41, 42)}。その結果、ボロン色素のみの系 (-0.2 V vs Ag/AgCl, 30 mM MV²⁺, 酸素飽和条件下) (量子収率: 1.6% (510nm)) に比べて、混合系において約30倍の光電流発生効率の向上 (量子収率: 50% (510nm)) が観測された。すなわち、光合成のアンテナ系と電荷分離系を電極上で初めて人工的に共役させただけでなく、金属電極上の単分子膜を用いた系として前述の量子収率の最高値を更新することにも成功した。この結果から今後より光収穫機能の高い分子系を開発

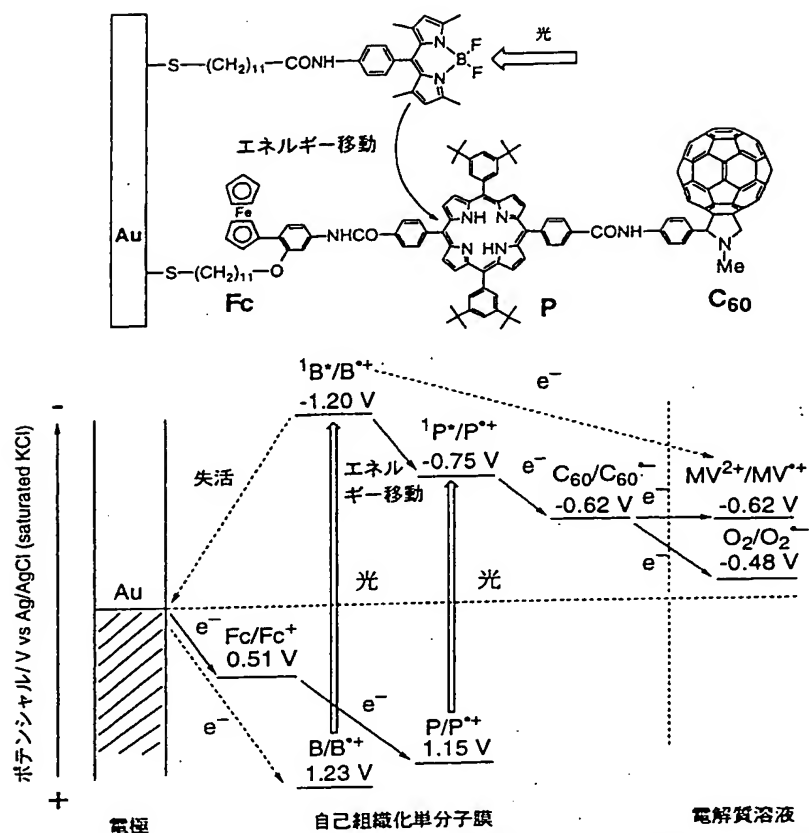


図5 ボロン色素・フェロセナーポルフィリン-C₆₀混合自己組織化単分子膜で修飾された金電極上での光誘起電子移動のポテンシャル図

できれば、光エネルギー変換効率の向上も期待できる。最近筆者は3次元SAM系であるポルフィリン金コロイドが平坦な電極上の2次元ポルフィリンSAM系に比べて金表面による励起状態の失活を抑制し、しかもポルフィリン表面被覆度の増加を示すことを見出した(図6)⁴³⁾。電極上への金コロイドの3次元状組織化により、光吸収の大幅な増強は可能となるかもしれない。

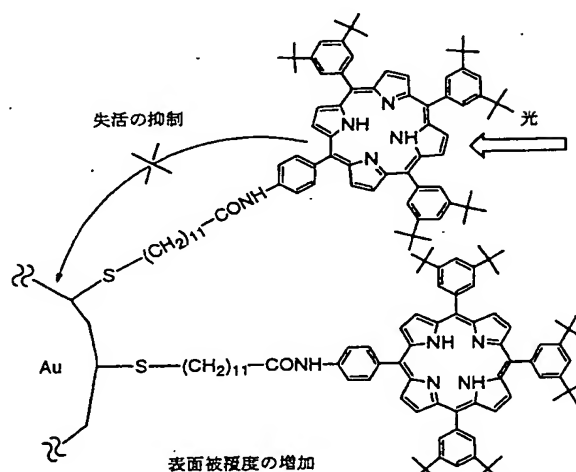


図6 ポルフィリン金コロイドの模式図

4 半導体電極上のポルフィリン単分子膜

既述したように、金属電極上ではポルフィリンの励起状態が強く表面によって失活するため、望ましい電子移動過程を優先させることが困難である。ポルフィリンの励起状態の失活を押さえるような半導体電極を用いれば、より高い量子収率が達成できると期待される。そこでインジウム酸化物 (ITO) 電極と金電極を用いた場合、電極による失活過程が光電流発生に及ぼす効果を検討した。それぞれの電極に同等のスペーサーでポルフィリン自己組織化単分子膜を形成し、その修飾電極を用いて光電変換特性を犠牲剤 (トリエタノールアミン (TEA)) 存在下に評価した (図7)⁴⁴⁾。同一条件下 (+0.4 V vs Ag/AgCl, 50 mM TEA, アルゴン雰囲気条件下) の比較で、光電流発生の量子収率はITO系 (3.4%) の方が金電極系 (0.012%) に比べて、約280倍高くなった。一方、両電極上のポルフィリンの蛍光寿命を測定したところ、ITO電極上のポルフィリンの蛍光寿命は金電極上に比べて、2桁長くなった。したがって、半導体電極であるITOを用いることによりポルフィリン励起状態の失活の抑制、およびその結果として飛躍的な量子収率の向上を実現できることを初めて定量的に示せた。

5 今後の課題

以上、筆者が提案してきた光合成型光電池を概観した。筆者の開発したシステムは現在のところエネルギー変換効率の点で無機系太陽電池と比較して大きく性能が劣っている。また実用化のためには越えなければならないハードルも多く残されている。しかしながら、一方で分子レベルからの設計・構築に基づくシステムであるため各過程の最適化が原理上可能である。今後の課題として光の吸収効率の飛躍的向上および量子収率の改善が挙げられる。これらのブレイクスルーが実現できれば、無機系太陽電池に匹敵する性能を有し、安価な光合成型太陽電池を供給

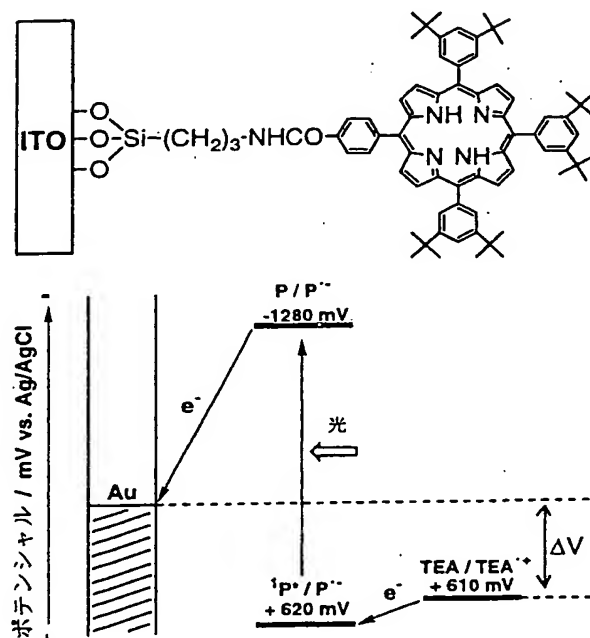


図7 ポルフィリン自己組織化単分子膜で修飾されたITO電極上での光誘起電子移動のポテンシャル図

することも夢ではないだろう。

文 献

- 1) H. Imahori *et al.*, *Adv. Mater.*, 9, 537 (1997)
- 2) 今堀 博ほか, 化学と工業, 50, 723 (1997)
- 3) Y. Sakata *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, 69, 1951 (1997)
- 4) 今堀 博ほか, 表面科学, 19, 412 (1998)
- 5) H. Imahori *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, 1999, 2445
- 6) 今堀 博ほか, マテリアルインテグレーション, 12, 39 (1999)
- 7) 今堀 博, 応用物理, 69, 1192 (2000)
- 8) S. Fukuzumi *et al.*, "Electron Transfer in Chemistry", ed. by V. Balzani, Wiley-VCH, New York, in press
- 9) 今堀 博ほか, 技術予測シリーズ・21世紀に期待される技術—その将来展望, 日本ビジネスレポート, 印刷中
- 10) A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films", Academic Press (1991)
- 11) T. Akiyama *et al.*, *Chem. Lett.*, 1994, 1447
- 12) H. Imahori *et al.*, *Langmuir*, 14, 5335 (1998)
- 13) H. Imahori *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 104, 1253 (2000)
- 14) 石田昭人ら, 特願平9-147448号
- 15) T. Akiyama *et al.*, *Chem. Lett.*, 1996, 907
- 16) H. Imahori *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72, 485 (1999)
- 17) H. Imahori *et al.*, *Chem. Commun.*, 1999, 557
- 18) H. Imahori *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 103, 7233 (1999)
- 19) D. Hirayama *et al.*, *Chem. Lett.*, 2000, 570
- 20) H. Imahori *et al.*, *Chem. Lett.*, 1995, 265
- 21) H. Imahori *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 11771 (1996)
- 22) H. Imahori *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 263, 545 (1996)
- 23) H. Imahori *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 36, 2626 (1997)
- 24) K. Tamaki *et al.*, *Chem. Lett.*, 1999, 227
- 25) K. Tamaki *et al.*, *Chem. Commun.*, 1999, 625
- 26) M. Fujitsuka *et al.*, *Chem. Lett.*, 1999, 721
- 27) H. Imahori *et al.*, *Carbon*, 38, 1599 (2000)
- 28) C. Luo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 6535 (2000)
- 29) N. V. Tkachenko *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 326, 344 (2000)
- 30) 今堀 博ら, 特願平12-249490号
- 31) H. Imahori *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 105, 325 (2001)

- 32) H. Imahori *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, in press
- 33) H. Imahori *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, in press
- 34) S. Fukuzumi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, in press
- 35) H. Imahori *et al.*, *Chem. Commun.*, 1999, 1165
- 36) H. Imahori *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 104, 2099 (2000)
- 37) 今堀 博ら, 特願平 11-65136 号
- 38) K. Uosaki *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 8367 (1997)
- 39) H. Imahori *et al.*, *Chem. Commun.*, 2000, 661
- 40) 今堀 博, 特願平 12-120511 号
- 41) H. Imahori *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 100 (2001)
- 42) 今堀 博, 特願平 12-203436 号
- 43) H. Imahori *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 335 (2001)
- 44) H. Yamada *et al.*, *Chem. Commun.*, 2000, 1921

色素増感太陽電池の最新技術

2001年 5月25日 第1刷発行 定価（本体65,000円＋税）
2001年 9月20日 第2刷発行

監修 荒川 裕 則 (T 298)
発行者 島 健太郎
発行所 株式会社 シーエムシー
 東京都千代田区内神田 1-4-2
 (コジマビル) 電話 03(3293)2061
 大阪市中央区釣鐘町 1-1-1
 (大 宗 ビ ル) 電話 06(4794)8234
 <http://www.cmcbooks.co.jp/>

〔印 刷 倉敷印刷株式会社〕

©H. Arakawa, 2001

落丁・乱丁本はお取替えいたします。

本書の内容の一部あるいは全部を無断で複写(コピー)することは、
法律で認められた場合を除き、著作者および出版社の権利の侵害
となりますので、その場合には予め小社宛許諾を求めて下さい。

ISBN4-88231-314-6 C3054 ¥65000E

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox